

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM _{2.5} 分布格局演变及其影响因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)
中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析	方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)
阳泉市秋冬季 PM _{2.5} 化学组分及来源分析	王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)
泰安市夏季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源	衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)
黄山秋季大气颗粒物理化特性	卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)
北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性	曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)
淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征	王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)
鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析	付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)
浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数	滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)
基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征	王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)
薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征	牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107)
精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法	叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)
2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估	施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)
中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势	庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)
京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单	韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)
在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测	王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)
参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例	张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)
乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析	吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)
长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征	李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)
伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素	刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)
城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)
基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例	王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)
黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素	梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)
人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析	温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)
滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)
太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年)	杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)
汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系	薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)
盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价	王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 刘向阳 (1265)
三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量	陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)
化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响	罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)
利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)
茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性	范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)
3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性	王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)
新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附	徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)
三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险	方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)
固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估	阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)
衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)
北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估	张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)
基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性	马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)
PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性	王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)
中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化	付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)
抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响	代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)
多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验	张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)
剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响	邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)
硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响	何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)
工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析	李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)
耕地土壤重金属健康风险空间分布特征	姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)
黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析	赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)
不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响	李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)
红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征	章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)
有机肥与无机肥配施对潮土 N ₂ O 排放的影响	孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)
冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系	王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)
钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响	鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)
桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应	方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)
外源亚精胺对 As ⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响	刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)
《环境科学》征订启事 (1024) 《环境科学》征稿简则 (1092) 信息 (1226, 1264, 1417)	

茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性

范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜

(安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要:以茶渣 (tea waste) 为对象, 在 300、500 和 700℃ 限氧条件下热解制备成生物炭 (TWBC300、TWBC500 和 TWBC700), 研究其对溶液中四环素 (tetracycline, TC) 的去除特性. 采用元素分析、比表面积分析仪、傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 TWBC300、TWBC500 及 TWBC700 进行表征; 考察生物炭添加量、溶液初始 pH、离子类型及强度等因素对四环素去除效果的影响; 结合吸附动力学、吸附等温线和仪器表征结果探究生物炭对溶液中四环素的作用机制. 结果表明, 适合生物炭投加量为 $4.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. 溶液初始 pH 对生物炭去除四环素的影响较小. 溶液中阳离子类型对生物炭吸附四环素的抑制作用依次是 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$. NH_4^{+} 能略微促进生物炭对四环素的吸附, 而铜离子却显著抑制生物炭对四环素的去除. 环境温度增加能提升生物炭对四环素的去除效果. 拟二级动力学方程和 Langmuir 模型可以较好地拟合茶渣生物炭吸附四环素的过程. 茶渣生物炭对四环素的吸附量依次是 TWBC700 > TWBC500 > TWBC300. 孔隙扩散、氢键和 π - π 作用是茶渣生物炭去除四环素的主要机制. 因此, 高温制备的茶渣生物炭可作为废水中四环素去除的良好吸附剂.

关键词:茶渣生物炭 (TWBC); 四环素 (TC); 吸附动力学; 吸附等温线; 机制

中图分类号: X131.2; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301 (2020) 03-1308-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201908179

Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution

FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, HU Hong-mei, YANG Yi-ning, ZHOU Na

(School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

Abstract: Tea waste biochar (TWBC) was prepared at 300°C, 500°C, and 700°C under oxygen-limited atmosphere, and was characterized by elemental analysis, Brunauer-Emmett-Teller measurement, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. TWBC was then used to remove tetracycline from aqueous solution. The influences of solid-to-liquid ratio, pH, ionic types, and strength were investigated. The potential mechanism between tetracycline and TWBC was also explored. The results showed that the proper solid-to-liquid ratio was $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The pH of the solution had little influence on the removal of tetracycline. The inhibition effects of cation ions on tetracycline follows $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$. The NH_4^{+} in the solution can slightly promote the adsorption of tetracycline by TWBC700. However, the existence of Cu can decrease the adsorption effect of tetracycline by TWBC700. Increasing temperature can improve the adsorption effect of tetracycline by TWBC700. The pseudo-second-order and Langmuir model can well fit the adsorption process of tetracycline onto TWBC. The adsorption capacity of tetracycline by TWBC was TWBC700 > TWBC500 > TWBC300. The mechanisms of tetracycline by TWBC referred to the pore-filling effect, hydrogen binding, and π - π interaction. Therefore, high-temperature TWBC has the potential to act as an adsorbent for removing tetracycline from wastewater.

Key words: tea waste biochar (TWBC); tetracycline (TC); adsorption kinetics; adsorption isotherm; mechanism

据统计, 中国每年抗生素生产量约 21 万 t, 大部分使用于医药和畜禽养殖行业^[1]. 抗生素被摄入体内后很难被消化系统吸收, 大部分抗生素以原型或代谢产物排到体外进入土壤或水体, 从而导致环境污染. 水体环境中抗生素的主要来源包括污水处理厂废水、化工制造业废水、畜牧业和水产养殖业. 四环素是环境中广泛存在和检出频率最高的抗生素之一, 若不加以控制, 会经过食物链在生物体中富集、积累, 导致耐药性基因传播, 甚至造成致畸和致突变等, 最终危害人类的健康^[2]. 因此, 如何有效控制水体环境中抗生素污染至关重要.

废水中抗生素污染物的去除方法包括吸附法、生物法、膜处理法、混凝法和高级氧化法等^[3, 4]. 由于具备工艺简单、处理效果稳定和价格相对较低等

特点, 吸附法是废水中四环素类抗生素去除的重要方法. 吸附剂选择和吸附机制探讨是研究的重点. 常用的吸附剂包括活性炭、分子筛、硅胶和树脂等, 但是昂贵的价格限制了其广泛应用^[5]. 亟需寻找来源广泛、成本较低和去除效果良好的吸附剂.

近年来, 生物炭作为废水中污染物的吸附剂被广泛研究. 生物炭是在限氧条件下热解生物质或有机废弃物制得的炭质材料, 具有良好的孔隙结构、

收稿日期: 2019-08-22; 修订日期: 2019-10-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51809001); 安徽省高校自然科学重点项目 (KJ2018A0125); 茶树生物学与资源利用国家重点实验室开放课题项目 (SKLTOF20170117); 大学生创新项目 (XJDC2018477)

作者简介: 范世锁 (1985 ~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为固体废弃物处理及资源化利用, E-mail: fanshisuo@ahau.edu.cn

丰富的表面官能团类型(如羧基、羟基和氨基等)和较大的比表面积^[6]. 生物炭或改性生物炭对四环素的去除已有研究报道. 如,程扬等^[7]研究了中药材三桠苦药渣和玉米秸秆生物炭对水溶液中四环素的去除特性研究. Premarathna 等^[8]研究了改性生物炭对四环素的去除. Zeng 等^[9]研究了甲醇改性生物炭对四环素的去除特性. Zhou 等^[10]研究了改性木屑生物炭对四环素的吸附. Premarathna 等^[11]研究了活化生物炭对四环素的去除. 上述研究均显示生物炭或改性生物炭可成为良好的吸附材料用于废水中四环素类抗生素的去除.

中国是茶叶生产和消费大国,每年茶叶生产量达 200 多万 t^[12]. 茶叶生产或应用后会产生大量的茶渣,如处理不当,可能会造成严重的环境污染问题. 茶渣中含有大量的纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、氨基酸、维生素、茶多酚和微量元素等^[13,14],这些组分决定了茶渣具有资源化利用的潜力. 以茶渣为原料制备生物炭是其资源化途径的重要选择,可拓宽茶渣资源化利用的范围. 茶渣生物炭制备及应用的研究已有报道. 如,茶渣生物炭或改性生物炭对磺胺二甲嘧啶^[15]、环丙沙星^[16]、2,4-D^[17]、卡巴呋喃^[18]、Cd^[19]、元素态 Hg⁰^[20] 和 PO₄³⁻^[21] 等吸附去除. 上述研究均显示茶渣生物炭可作为良好的吸附剂或修复剂去除水体中的污染物. 然而,系统研究不同热解温度制备茶渣生物炭对溶液中四环素的吸附行为及机制却鲜见报道.

综上,本文以茶渣废弃物为研究对象,在 300、500 和 700℃ 下限氧热解制备成茶渣生物炭,并对生物炭进行表征. 优选去除效果好的生物炭,考察 pH、离子类型和强度、重金属铜离子及环境温度对四环素去除的影响,结合吸附动力学和吸附等温线,探究茶渣生物炭对废水中四环素的作用机制,以期茶渣的资源化利用及废水中四环素的去除提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验试剂

四环素(tetracycline, TC, C₂₂H₂₄N₂O₈·HCl)购于上海源叶生物有限公司,其它化学试剂 CaCl₂、NaCl、KCl、MgCl₂、NH₄Cl、NaOH 和 HCl 为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司. 实验用水为超纯水(美国 Millipore 公司).

1.2 生物炭制备

茶渣(tea waste, TW)样品来自皖南某茶厂的废弃物. 将茶渣进行水洗、干燥、破碎后过 100 目筛备用. 称取一定量茶渣于石英舟中,放置于马弗炉

(OTF-1200X-S,合肥科晶材料技术有限公司)中,升温速率为 15℃·min⁻¹,达到设定温度后(300、500 和 700℃)停留 1 h,等降至室温后,取出生物炭,研磨后过 100 目筛保存备用.

1.3 序批式吸附实验

生物炭添加量对四环素去除效果的影响:将体积为 10 mL 的四环素溶液(10 mg·L⁻¹)放置于棕色玻璃瓶中,按固液比 0.5、1、2、3 和 4 g·L⁻¹的比例添加一定量的生物炭到四环素溶液中. 将棕色瓶放置于恒温振荡箱中以 150 r·min⁻¹避光振荡 24 h,待吸附稳定后,离心、过膜(0.45 μm),然后用紫外可见分光光度计(UV-5100B,上海元析仪器有限公司)在 358 nm 处测得 TC 的吸光度,根据标准曲线计算浓度,并按公式(1)和(2)计算 TC 的去除率(*R*)和吸附量(*q_e*).

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times \frac{V}{m} \quad (2)$$

式中,*R* 为去除率(%); *c₀* 为溶液中 TC 的初始浓度(mg·L⁻¹); *c_e* 为溶液中 TC 的平衡浓度(mg·L⁻¹); *q_e* 为平衡吸附量(mg·g⁻¹); *V* 为溶液体积(L); *m* 为茶渣生物炭添加量(g).

溶液初始 pH 值对生物炭去除四环素的影响:将体积为 10 mL 的四环素溶液(10 mg·L⁻¹)置于棕色玻璃瓶中,使用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节溶液 pH 范围在 3.0~11.0,添加 0.04 g TWBC700 生物炭到棕色玻璃瓶中,之后振荡、离心、过膜和测定(步骤同上).

离子类型和强度对生物炭去除四环素的影响:选择 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 和 NH₄⁺ 作为离子类型. 四环素溶液浓度为 10 mg·L⁻¹,将 NaCl、KCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 溶液浓度分别调节在 0.01、0.1 和 1 mol·L⁻¹,NH₄Cl 浓度分别调节在 0.1、0.5、1、2 和 3 mol·L⁻¹,将 10 mL 的四环素溶液放置在棕色玻璃瓶中,添加 0.04 g TWBC700 到玻璃瓶中,之后振荡、离心、过膜和测定(步骤同上).

铜离子对生物炭去除四环素的影响:考察 Cu²⁺ 对生物炭去除四环素的影响,Cu²⁺ 浓度设定为 5、10、30 和 50 mg·L⁻¹,其它步骤同上.

吸附动力学实验:配制 10 mL 浓度为 10 mg·L⁻¹ 的 TC 溶液,按固液比为 4 g·L⁻¹ 分别加入 TWBC300、TWBC500 和 TWBC700,同时放入 10 个棕色玻璃瓶于恒温振荡箱中,温度设置为 25℃,在 0~360 min 内分别拿出棕色玻璃瓶,拿出后立即离心、过膜(0.45 μm),然后用紫外分光光度计在 358

nm 处测得 TC 的吸光度,并按照公式(3)计算吸附量。

$$q_t = (c_0 - c_t) \times V/m \quad (3)$$

式中, q_t 为 t 时刻茶渣生物炭对四环素的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)。

吸附等温线实验:在 20 mL 棕色玻璃瓶中加入 10 mL 浓度范围在 $5 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TC 溶液(pH 未调节),分别加入 TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 生物炭,设定固液比为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将棕色瓶放置在恒温振荡箱(温度设定 45°C , 转速 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)中避光振荡 24h,待吸附稳定后,离心、过膜($0.45 \mu\text{m}$),然后用紫外分光光度计在 358 nm 处测得 TC 的吸光度。

环境温度的影响:将 10 mL 的 TC 溶液($5 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)放置在棕色玻璃瓶中,添加 0.04 g TWBC700 生物炭到玻璃瓶中,固液比为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,之后将棕色瓶放置在恒温振荡箱上振荡,环境温度分别控制在 25°C 、 35°C 和 45°C ,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度避光振荡 24h 后离心、过膜和测定。

1.4 模型拟合

拟一级动力学方程^[22]和拟二级动力学方程^[23]见方程(4)和(5)所示。

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

式中, q_t 和 q_e 分别为 t 时刻和吸附平衡时 TC 的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t 为吸附时间 (min); k_1 和 k_2 分别为拟一级 (min^{-1}) 和拟二级速率常数 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]。

朗格缪尔 [Langmuir, 方程(6)]^[24]和弗里德里希 [Freundlich, 方程(7)]^[25]吸附等温方程如下:

$$q_e = \frac{q_{\max} b c_e}{1 + b c_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (7)$$

式中, c_e 为溶液平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q_e 为平衡吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b 为 Langmuir 常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); $q_{\max}$ 为最大吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); K_F 为 Freundlich 常数; $1/n$ 是反映吸附亲和力的常数。

通过 Langmuir 吸附等温线方程无量纲的分离因子 R_L ^[26],判断吸附反应是否为有利过程,方程式如下所示:

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \quad (8)$$

式中, c_0 为溶液的初始浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。当 $0 < R_L < 1$, 吸附为有利的; $R_L > 1$, 吸附为不利的; $R_L = 1$, 反应为线性吸附; $R_L = 0$, 吸附为不可逆。

1.5 生物炭表征

茶渣生物炭的 pH 测定:将生物炭和纯水按比例 1:20 混合之后振荡 24 h,离心过膜用 pH 计 (PHS-3C, Shanghai Leici Instrument Company, Ltd., China) 测定上清液的 pH 值。元素分析:用元素分析仪 (Elementar Vario EL cube, Germany) 测定茶渣生物炭中 C、H 和 N 的比例。生物炭灰分测定:将一定量的生物炭置于马弗炉中燃烧 2 h,冷却至室温后称量,根据质量差计算灰分含量。茶渣生物炭的官能团类型用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Nicolette is50, Thermo Fourier, USA) 分析表征;茶渣生物炭的表面元素及化学形态用 X 光电子能谱分析表征 (XPS, Thermo-VGScientific, ESCALAB250, USA)。采用比表面积分析仪测定茶渣生物炭的比表面积 (Tristar II 3020, Micromeritics Instrument, USA)。

为探究吸附机制,对吸附四环素之后的生物炭进行 FTIR 和 XPS 分析。

2 结果与讨论

2.1 生物炭表征

2.1.1 生物炭的理化性质

表 1 显示的是茶渣生物炭的理化性质。随着热解温度增加, C 和灰分含量增加, 而 N、H 和 O 含量降低。因为热解温度升高会导致茶渣中糖类、脂类、蛋白质类物质、纤维素、木质素和半纤维素等有机物分解或部分分解, 分解成 CH_4 、 CO 、 NH_3 和小分子有机物等^[27, 28]。热解温度从 300°C 增加到 700°C 导致茶渣生物炭得率从 54.48% 降低到 28.63%。茶渣生物炭得率的降低会导致 C 和灰分含量相对增加。

生物炭的原子比 H/C、O/C 和 (N+O)/C 可分别表征芳香性、亲水性和极性指数的大小。H/C 比越小则芳香性越高, O/C 比越小则亲水性越差, (N+O)/C 比越大则极性越大^[29~31]。随着热解温度增加, 茶渣生物炭的 H/C、O/C 和 (N+O)/C 均减小, 说明生物炭的亲水性和极性变差, 而芳香性却逐渐增强。生物炭极性降低而芳香性增高, 说明其从“软碳质”过渡到了“硬碳质”^[32]。

TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 的 pH 值分别为 8.08、10.09 和 10.29。生物炭中矿物质组分决定了其 pH 大小。高温生物炭中含有更多的矿物质组分或碱性物质, 因此, 高温生物炭的 pH 值越高^[33]。

TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 的比表面积分别为 1.991 、 4.135 和 $27.51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着热解温度增加, 茶渣生物炭的比表面积越大, 高温有利于生物炭孔隙结构的形成。

表 1 茶渣生物炭的理化性质
Table 1 Properties of tea waste biochars

项目	TWBC300	TWBC500	TWBC700
C/%	67.41	73.83	77.89
N/%	6.03	5.66	4.05
H/%	5.22	2.85	1.76
灰分/%	5.60	8.80	9.80
O/% ¹⁾	15.74	8.86	6.50
H/C	0.077 4	0.038 6	0.022 6
O/C	0.233 5	0.120 0	0.083 5
(N + O)/C	0.322 9	0.196 7	0.135 4
pH	8.08	10.09	10.29
生物炭得率 ²⁾ /%	54.48	33.05	28.63
比表面积/m ² ·g ⁻¹	1.991	4.135	27.51

1) O(%) = 100% - C(%) - N(%) - H(%) - 灰分(%); 2) 得率是热解后茶渣生物炭与热解前茶渣的质量比 × 100%

2.1.2 FTIR

TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 的 FTIR 图谱见图 1, 具体官能团类型见表 2. 由图 1 可知, TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 之间存在着明显差异, 低温生物炭(TWBC300)官能团类型丰富, 而高温生物炭(TWBC700)官能团类型较少. 由表 2 可知, TWBC300 中含有的官能团包括: —OH、—CH₃、C=C/C=O、芳香骨架振动、C—H 变形、C—O、—CO 伸缩和芳香 C—H. TWBC300 中官能团类型多的原因是茶渣中有机物类型丰富, 且热解温度不高. TWBC500 中含有的官能团包括: —OH、—COOH、O—C=O/CO₃²⁻、芳香结构/CO₃²⁻ 和芳香 C—H. TWBC700 中含有的官能团包括: —OH、—CH₃、芳香结构、芳香 C—H/CO₃²⁻ 和

芳香 C—H. 随着热解温度增加, 生物炭中—CH₃、芳香骨架振动、C—O—C 和—CO 伸缩官能团消失了. 可见, 热解温度增加会导致含官能团的有机物的被分解. TWBC700 表面的官能团类型明显少于低温 TWBC, 特别是含氧官能团. 因此, 高温茶渣生物炭中官能团对四环素的去除作用有限.

吸附四环素后 TWBC700 的 FTIR 见图 1, TWBC700 吸附四环素材料中官能团包括 OH、—CH₃、芳香结构、C—O—C、芳香 C—H 等. 由表 2 可见, 部分官能团位置发生了偏移, 如 3 417 cm⁻¹ → 3 427 cm⁻¹, 2 924 cm⁻¹ → 2 927 cm⁻¹, 1 539 cm⁻¹ → 1 541 cm⁻¹, 1 159 cm⁻¹ → 1 162 cm⁻¹、812 cm⁻¹ → 802 cm⁻¹. 可见,—OH、—CH₃、C—O—C、芳香结构和—CH 能参与到四环素的吸附.

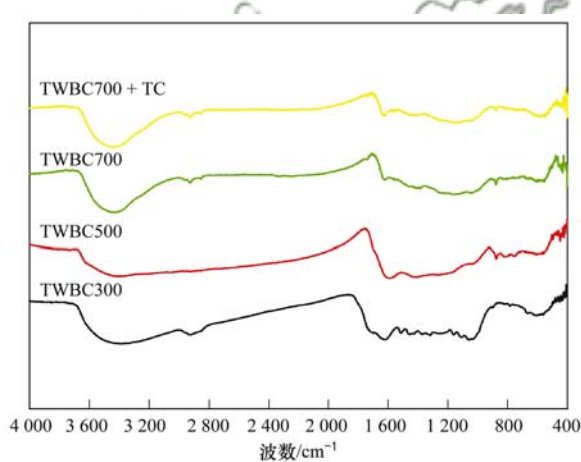


图 1 TWBC 及吸附 TC 后 TWBC 的 FTIR 图
Fig. 1 FTIR spectra of TWBC and TC adsorption onto TWBC

表 2 TWBC 对应官能团^[15, 16, 18, 34, 35]

Table 2 Functional groups of TWBC							
TWBC300 波数/cm ⁻¹	官能团	TWBC500 波数/cm ⁻¹	官能团	TWBC700 波数/cm ⁻¹	官能团	TWBC700 + TC 波数/cm ⁻¹	官能团
3 387	—OH	3 386	—OH	3 417	—OH	3 427	—OH
2 924	—CH ₃	1 590	—COOH	2 924	—CH ₃	2 927	—CH ₃
1 624	C=C/C=O	1 413	O—C=O/CO ₃ ²⁻	1 539	芳香结构	1 541	芳香结构
1 513	芳香结构	874	芳香 C—H/CO ₃ ²⁻	1 159	C—O—C	1 162	C—O—C
1 456	C—H 变形	809	芳香 C—H	876	芳香 C—H/CO ₃ ²⁻	876	芳香 C—H/CO ₃ ²⁻
1 370	C—H	750	芳香 C—H	812	芳香 C—H	802	芳香 C—H
1 317	C—O						
1 242	—CO						
1 160	—CO						
1 108	C—O						
1 057	C—O—C						
900	C—H						

2.1.3 XPS

XPS 分析可表征样品的表面元素及化学形态.

TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 的 XPS 图谱见图 2, 分峰拟合结果见表 3. 由图 2 可知, TWBC300、

TWBC500 和 TWBC700 中均能检测到 C、O 和 N 元素. 通过分峰拟合可知, TWBC300 中 C 可以分解成 3 个峰, 分别是 284.70、286.33 和 288.27 eV, 对应的官能团类型是 C—C/C—H、C—O 和 O=C—O^[36]; O 可以分解为 2 个峰, 分别是 532.28 eV 和 533.58 eV^[37], 对应的官能团是 C—O、C=O; N 只含 1 个峰在 400.35 eV, 对应的是吡咯氮^[38].

随着热解温度增加, 茶渣生物炭中 C—C/C—H、C—O 和 O=C—O 的结合能位置和相对比例发生变化, 特别是 C=O—OH 变化较为明显. 热解温度增加会改变茶渣生物炭中含氮官能团的类型和相对比例, 在 TWBC500 和 TWBC700 中出现了石墨氮, 特别是 TWBC700 中石墨氮相对比例占到 80%. 显然, 热解温度是影响茶渣生物炭含碳、氧和氮官

能团的关键因素.

WBC700 吸附四环素后的 XPS 图谱见图 2. TWBC700 表面官能团类型及分峰拟合结果见表 3. 由图 2 和表 3 可知, TWBC700 吸附四环素前后主要含有 C、N 和 O 这 3 种元素, 且含氧、含碳和含氮官能团都发生了变化. TWBC700 吸附四环素后, 官能团中 C—C/C—H、C—O、C=O—OH、C=O、吡咯氮和石墨氮发生变化, 如 285.41 eV → 285.71 eV、287.64 eV → 288.15 eV、531.99 eV → 531.96 eV、532.71 eV → 533.57 eV、398.53 eV → 398.58 eV 和 400.65 eV → 400.48 eV 等. 此外, 官能团的相对含量也发生了变化, 特别是含氧官能团. 因此, 茶渣生物炭中的含氧官能团和含氮官能团会参与到四环素的去除.

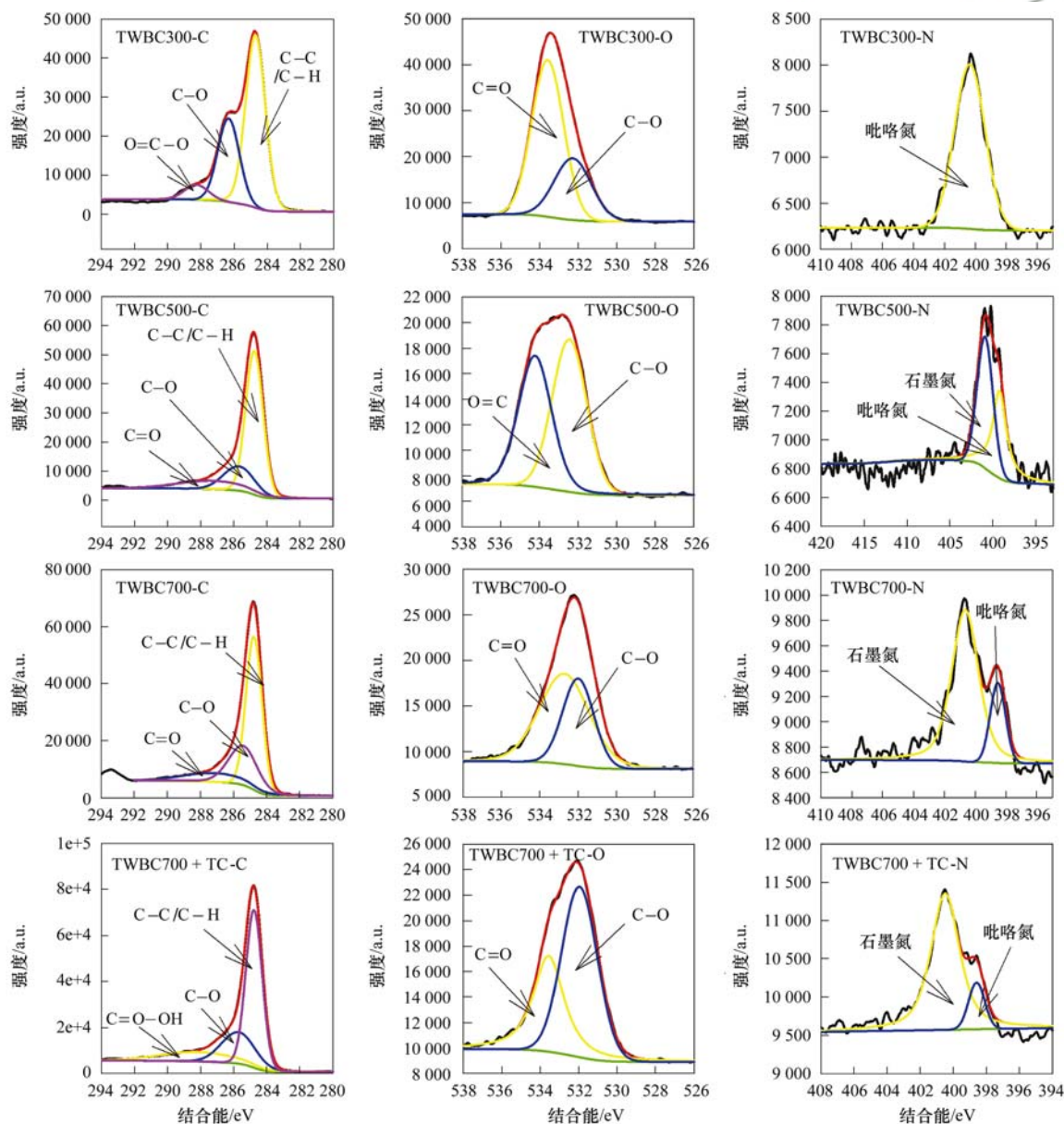


图 2 TWBC300、TWBC500、TWBC700 和 TWBC700 + TC 的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of TWBC300, TWBC500, TWBC700 and TWBC700 + TC

表3 TWBC 的 XPS 分峰拟合结果

Table 3 Peak fitting of XPS					
元素	官能团	TWBC300	TWBC500	TWBC700	TWBC700 + TC
C	C—C/C—H	284.7 (62.17)1)	284.76 (65.18)	284.76 (58.40)	284.77(59.16)
	C—O	286.33 (31.65)	285.69 (19.52)	285.41 (28.42)	285.71 (24.12)
	C=O—OH	288.27 (6.18)	287.28 (15.30)	287.13 (13.18)	288.15(16.72)
O	C—O	532.28 (31.29)	532.44 (52.82)	531.99 (36.23)	531.96(59.94)
	C=O	533.58 (68.71)	534.22(47.18)	532.71(63.77)	533.57(40.06)
N	吡咯氮	400.35(100)	399.23 (46.01)	398.53(19.93)	398.58(12.9)
	石墨氮		400.91 (53.99)	400.65 (80.07)	400.48(87.1)

1) 括号内数据为官能团的相对含量,单位为%

2.2 固液比对四环素去除效果的影响

固液比对茶渣生物炭去除四环素的影响见图3. 从中可知,当固液比从 0.5 g·L⁻¹ 增加到 4.0 g·L⁻¹ 时,TWBC700 和 TWBC500 对 TC 溶液的去除率逐渐升高. 固液比为 4.0 g·L⁻¹ 时,TWBC700 对 TC 的去除率达到 90.63%,TWBC500 对 TC 溶液的去除率为 77.12%. 当固液比从 0.5 g·L⁻¹ 增加到 3.0 g·L⁻¹ 时,TWBC300 对 TC 的去除率逐渐上升. 固液比为 3 g·L⁻¹ 时,TWBC300 对 TC 的去除率为 11.65%. 相同固液比和同等吸附时间下,茶渣生物炭对 TC 的吸附效果依次:TWBC700 > TWBC500 > TWBC300. 因此,后续实验选择 TWBC700 为研究对象.

生物炭添加量是影响吸附效果的重要因素. 吸附刚开始发生在生物炭表面,吸附位点快速被四环素分子占据,随后吸附位点逐渐饱和,体系趋于平衡. 生物炭添加量提高可增加生物炭表面的吸附位点,进而提高对四环素的去除率. 当吸附达到饱和之后,再增加生物炭量并不能提升吸附效果. 固液比低意味着生物炭添加量较少,导致对四环素的去除率低;生物炭添加量过多会造成吸附剂的浪费. 综合去除效果和经济性考虑,选择 4.0 g·L⁻¹ 作为合适的固液比.

2.3 溶液初始 pH 对生物炭去除 TC 的影响

溶液 pH 对茶渣生物炭去除四环素的影响见图4. 溶液初始 pH 在 3.0 ~ 11.0 范围内,TWBC700 对四环素均能有效去除,且去除率能达到 90% 以上,说明在较宽的 pH 范围内,TWBC700 对四环素有良好的吸附效果. 当溶液初始 pH 为 9.0 时,去除率达到最大为 91.68%. 当 pH 为 11.0 时,TWBC700 对四环素的去除效果略有下降.

溶液 pH 会影响到生物炭的表面电荷及四环素的赋存形态. 四环素具有 3 个 pK_a 值,分别为 3.3、7.7 和 9.7^[39]. 当 pH < 3.3 时,四环素呈现阳离子形态,pH 在 3.3 ~ 7.7 之间呈现两性离子,当 pH > 7.7

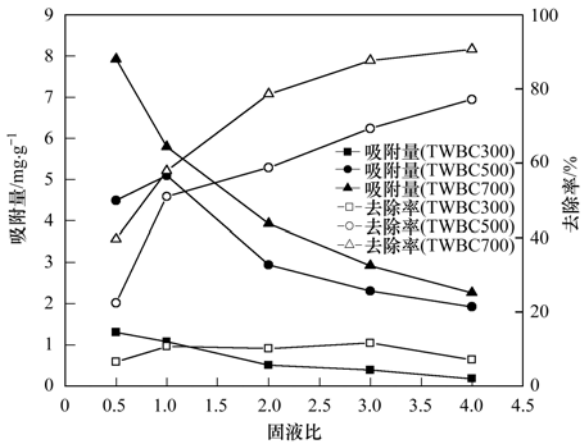


图3 固液比对 TC 溶液去除效果的影响
Fig. 3 Effect of solid-to-liquid ratio on TC removal by TWBC

时,呈现阴离子形态. 本研究中,在 pH 为 3.0 ~ 11.0 范围内,TWBC700 对四环素均有较好的吸附效果,说明除了静电作用外,还存在其它吸附机制影响着生物炭对四环素的去除.

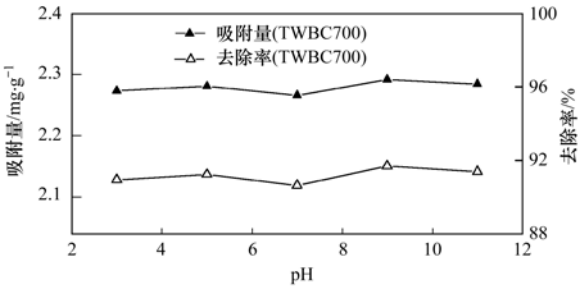


图4 溶液初始 pH 对 TWBC700 吸附 TC 溶液的影响
Fig. 4 Effect of pH on TC removal by TWBC700

2.4 离子类型、氨氮和铜离子对生物炭去除 TC 的影响

离子类型和强度对生物炭去除四环素的影响见图5. 本研究选择 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 及 NH₄⁺ 为离子类型,探究其对 TWBC700 去除四环素的影响. 从中可见,随着溶液中 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 离子浓度的增加,TWBC700 对四环素的去除存在抑制作用,其中抑制作用依次是 Mg²⁺ > Ca²⁺ > K⁺ > Na⁺. 相对于一价金属阳离子,二价金属阳离子对溶液中

四环素的抑制作用更明显. 当溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的浓度从 $0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, TWBC700 对四环素的去除率从 90.63% 依次下降到 86.43%、84.77%、30.12% 及 82.52%, 分别降低了 4.2%、5.82%、60.51% 及 8.11%. 当溶液中 NH_4^+ 溶液的浓度增加到 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对四环素的去除略微增加到 97.23%, NH_4^+ 对 TWBC700 吸附四环素的影响可能与生物炭表面的电荷变化有关.

随着金属阳离子浓度的增加, 更多的离子占据了生物炭表面的吸附位点. 离子浓度增加会降低 TWBC700 对 TC 的去除率. 高价态阳离子带有正电荷数量多, 其占据生物炭的吸附位点多, 因而抑制作用更明显. 此外, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 可能会与四环素形成络合物^[40], 从而影响四环素在 TWBC700 上的吸附.

铜离子对生物炭去除四环素的影响见图 5. 当铜离子浓度从 $0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, TWBC700 对四环素的去除率从 90.63% 下降到 66.31%, 可见溶液中铜离子的存在会抑制生物炭对四环素的去除效果. 当铜离子浓度超过 $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 抑制效果趋于稳定. 铜离子会与四环素竞争生物炭表面有限的结合位点. 此外, 四环素分子结构中的羟基、羧基和氨基会与重金属离子形成络合物^[40], 从而降低生物炭吸附剂对四环素的去除效果.

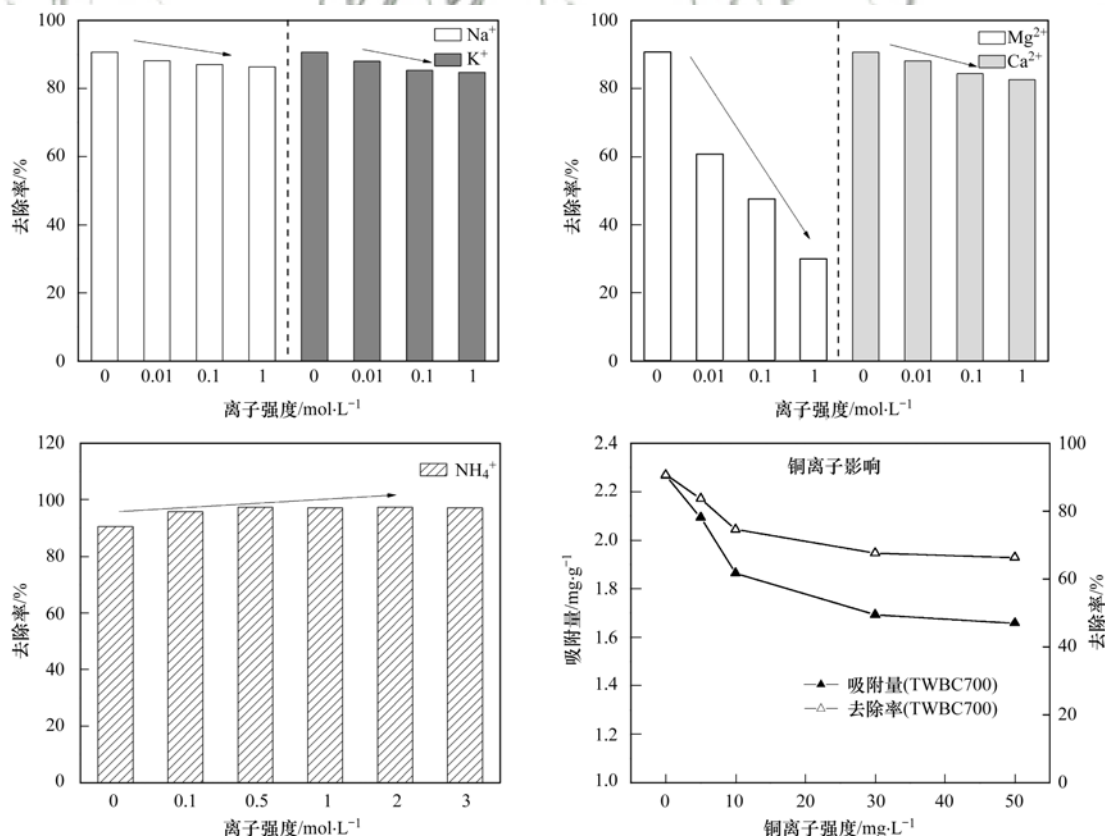
2.5 吸附动力学

茶渣生物炭对四环素的吸附动力学见图 6. 在吸附过程的前 30 min, TWBC300、TWBC500 及 TWBC700 对四环素的吸附量急剧上升, 因为四环素分子迅速占据生物炭表面丰富的结合位点. 随后生物炭表面活性吸附位点逐渐减少, 对四环素的吸附速率减缓, 吸附量随时间增加而降低. 后续吸附过程达到平衡, 吸附量不再随着时间而上升, 趋于平稳. 本研究中, 吸附达到平衡后, 生物炭对四环素的吸附量次序是: TWBC700 > TWBC500 > TWBC300. 因此, TWBC700 的吸附效果优于 TWBC500 和 TWBC300.

TWBC300、TWBC500 及 TWBC700 对四环素吸附动力学的拟合参数见表 4. 相比于拟一级动力学, 拟二级动力学方程能够更好地拟合茶渣生物炭对四环素的去除过程 (R^2 更优). 同时, 拟二级动力学方程得到生物炭对四环素吸附量与实际的吸附量更为接近. 拟二级动力学包括了液膜扩散、颗粒内扩散和表面吸附等所有步骤, 整个吸附过程以化学吸附占主导^[41].

2.6 吸附等温线

茶渣生物炭对四环素的吸附等温线见图 7. 随着平衡浓度增加, 茶渣生物炭对四环素的吸附量先增加后趋于稳定. 茶渣生物炭对四环素的吸附等温



带箭头黑线表示趋势

图 5 离子类型、氨氮和铜离子对 TWBC700 去除 TC 的影响

Fig. 5 Effect of ionic types, NH_4^+ , and Cu^{2+} on TC removal by TWBC700

表 4 茶渣生物炭对 TC 吸附动力学的拟合参数

吸附剂	拟一级动力学方程			拟二级动力学方程		
	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$	$q_e/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
TWBC300	0.116 2	0.214 6	0.769 8	0.811 9	0.229 4	0.873 3
TWBC500	0.459 3	1.732	0.978 9	0.683 8	1.774	0.990 8
TWBC700	0.388 1	2.191 7	0.975 9	0.410 0	2.254	0.991 0

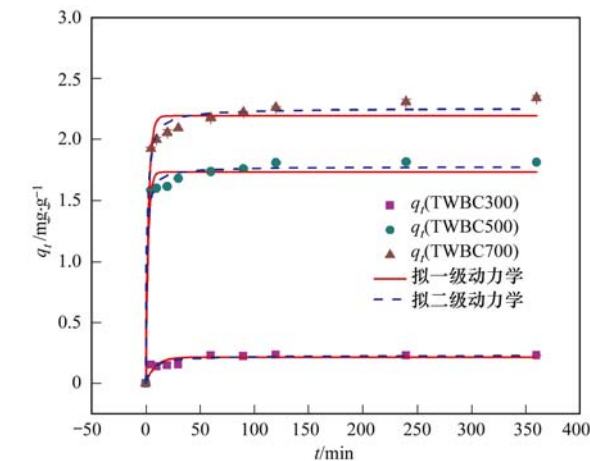


图 6 生物炭对 TC 的吸附动力学

Fig. 6 Adsorption kinetics of TC on TWBC

线拟合结果见表 5. 对比可见, Langmuir 等温方程式所得 R^2 均优于 Freundlich 方程式所得 R^2 , 故 Langmuir 模型更适合于描述生物炭对四环素的吸附过程. Langmuir 等温方程式是单分子吸附方程式, 其

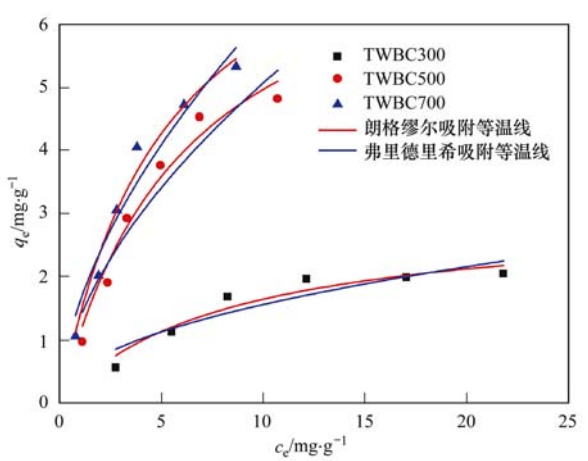


图 7 生物炭对 TC 的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherms of TC on TWBC

假定吸附质分子吸附于吸附剂表面具有固定数量的位点上, 形成均匀的单分子层^[42]. 因此, 生物炭对四环素的吸附过程中主要发生表面单分子层吸附.

表 5 生物炭对 TC 吸附等温线的拟合参数

吸附剂	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/L\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
TWBC300	3.006	0.121 3	0.912 9	0.530 0	0.469 8	0.818 3
TWBC500	8.081	0.159 9	0.959 6	1.356	0.573 2	0.901 3
TWBC700	8.794	0.188 9	0.975 5	1.608	0.580 7	0.939 1

不同初始浓度四环素在生物炭上的 Langmuir 分离因子常数(R_L)见图 8. 从中可知, 不同初始浓度四环素在 TWBC300、TWBC500 及 TWBC700 上的 R_L 均小于 1. 相同的浓度下, R_L 的大小次序为 TWBC300 > TWBC500 > TWBC700, 表明高温生物炭对四环素的吸附过程更为有利.

Freundlich 模型中 $1/n$ 可反映吸附剂对污染物去除的亲合力^[43]. 本研究中, $1/n$ 均小于 1, 说明茶渣生物炭吸附四环素的过程是容易进行的.

2.7 环境温度对吸附四环素的影响

环境温度对 TWBC700 吸附四环素的影响见图 9. 从中可见, 随着环境温度的增加, 生物炭对四环素的去除率逐渐上升, 因为环境温度增加有利于四环素分子在生物炭上的扩散、迁移和吸附.

不同温度下 TWBC700 对四环素吸附等温线的

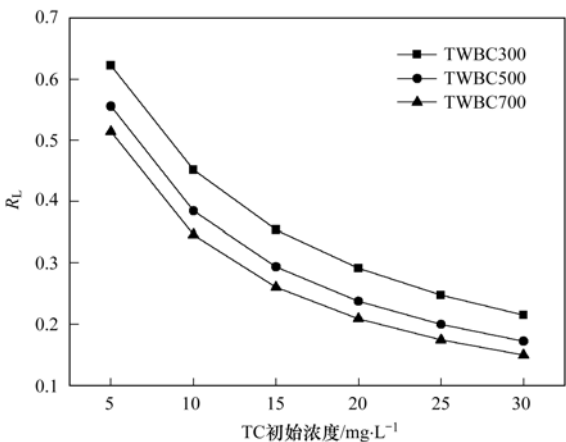


图 8 不同初始浓度四环素在生物炭上的 Langmuir 分离因子常数

Fig. 8 The R_L values of TWBC under different TC initial concentration

拟合参数见表 6. 随着温度增加,理论最大吸附量($q_{\max}$)逐渐增加. 环境温度的提升有利于 TWBC700 对四环素的吸附.

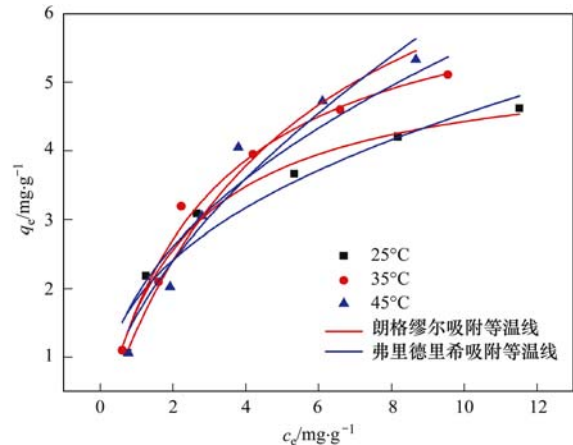


图 9 环境温度对 TWBC700 吸附 TC 的影响
Fig. 9 Influence of temperature on TC removal by TWBC700

表 6 不同温度下 TWBC700 对 TC 吸附等温线的拟合参数

Table 6 Fitting parameters of adsorption isotherms under different temperatures						
环境温度/℃	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	$b/\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
25	5.411	0.450 9	0.972 7	1.842	0.391 9	0.921 0
35	6.709	0.339 8	0.982 4	1.897	0.461 2	0.938 0
45	8.794	0.188 9	0.975 5	1.608	0.580 7	0.939 1

结构形成 π - π 堆积作用.

本研究中茶渣生物炭的比表面积依次是 TWBC700 > TWBC500 > TWBC300. 茶渣生物炭对四环素的吸附量依次也是 TWBC70 > TWBC500 > TWBC300. 可见, 孔隙扩散作用是高温生物炭 (TWBC700) 去除四环素的重要机制.

溶液 pH 对生物炭吸附四环素的影响则说明静电作用的效果有限, 因为 pH 会改变生物炭的表面电荷及四环素的存在形态, 进而影响生物炭和四环素之间的相互作用.

为探究茶渣生物炭对四环素的吸附机制, 对吸附 TC 之后的生物炭进行 FTIR 和 XPS 的表征. FTIR 分析表明: $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、芳香结构、 $-\text{CH}$ 能参与到四环素的吸附, 涉及机制包括氢键和 π - π 堆积作用. 可根据 XPS 结合能和官能团相对含量变化推测反应机制^[46~48]. 本研究中对去除效果可知 (见表 5), TWBC700 对四环素的吸附量最大, XPS 分析显示 TWBC700 的含氧和含氮官能团与 TWBC300、TWBC500 存在明显差异 (见表 3). XPS 分析表明吸附四环素后茶渣生物炭中含氧官能团的变化与 π - π 堆积作用、氢键作用有关, 而含氮官能团的变化主要是由氢键作用引起的. FTIR 分析和

2.8 机制探究

生物炭吸附四环素的机制包括孔隙扩散、路易斯酸碱作用、静电作用、离子交换、表面络合、阳离子- π 机制、氢键作用和 π - π 堆积作用^[44], 具体主导机制取决于生物炭的物化性质及溶液的性质.

生物炭发达的孔隙结构和较大的比表面积有利于四环素分子的物理扩散作用^[8], 这也是高温生物炭去除四环素效果好的重要因素. 静电作用会影响生物炭对四环素的去除, 但是在强酸或强碱环境下静电作用更为明显. 生物炭表面丰富的羧基、羟基官能团可与四环素中的羧基、羟基和氨基等官能团形成氢键作用. 四环素的质子化氨基也可与生物炭的芳香结构形成阳离子- π 机制^[45]. 含矿物质离子丰富的生物炭可通过离子交换机制结合四环素. 此外, 高温生物炭完备的芳香结构可与四环素的苯环

XPS 显示生物炭的芳香结构及含氧、氮官能团能在吸附四环素中发挥重要作用.

综上, 茶渣生物炭吸附四环素的主要机制涉及孔隙扩散、氢键作用和 π - π 作用, 见图 10.

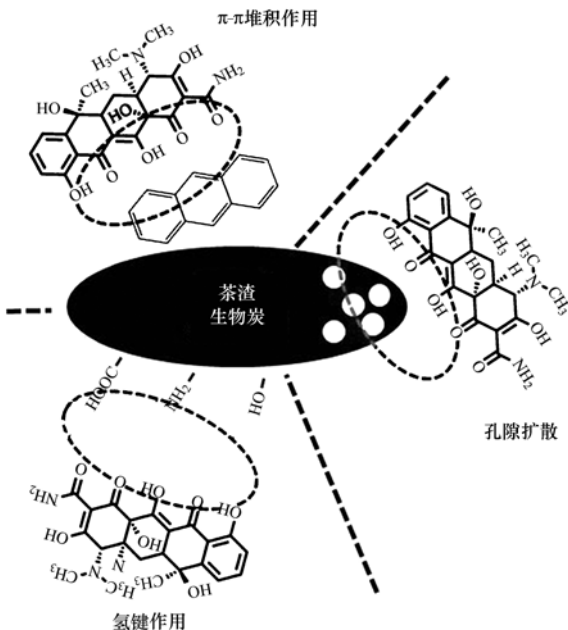


图 10 茶渣生物炭吸附四环素的主要机制
Fig. 10 Main mechanism of tetracycline adsorption on tea waste biochar

3 结论

(1) 随着热解温度增加, 茶渣生物炭的亲水性和极性变差, 芳香性增强, 比表面积增加, 官能团类型降低。

(2) TWB700 可以在较宽的 pH 范围内实现对四环素的良好吸附效果。阳离子对生物炭吸附四环素的抑制依次是: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$ 。 NH_4^{+} 能略微促进生物炭吸附四环素, 而铜离子能显著抑制对四环素的去除。

(3) 拟二级动力学和 Langmuir 方程能够更好地描述 TWBC300、TWBC500 和 TWBC700 对四环素的去除过程。茶渣生物炭的吸附效果依次为: TWBC700 > TWBC500 > TWBC300。

(4) 茶渣生物炭去除四环素的机制涉及孔隙扩散、氢键和 $\pi-\pi$ 作用。

参考文献:

- [1] 郑惠东. 水环境中抗生素来源及对健康的影响[J]. 环境卫生学杂志, 2018, 8(1): 73-77.
Zheng H D. The source of antibiotics in aquatic environment and its impact on human health [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2018, 8(1): 73-77.
- [2] 葛林科, 任红蕾, 鲁建江, 等. 我国环境中新兴污染物抗生素及其抗性基因的分布特征[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 875-883.
Ge L K, Ren H L, Lu J J, et al. Occurrence of antibiotics and corresponding resistance genes in the environment of China [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(5): 875-883.
- [3] Yan W F, Xiao Y, Yan W D, et al. The effect of bioelectrochemical systems on antibiotics removal and antibiotic resistance genes: a review [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 358: 1421-1437.
- [4] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323: 274-298.
- [5] Ahmed M B, Zhou J L, Ngo H H, et al. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges [J]. Science of the Total Environment, 2015, 532: 112-126.
- [6] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd (II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, 35(12): 4735-4744.
Wang Z Y, Liu G C, Xing M, et al. Adsorption of Cd (II) varies with biochars derived at different pyrolysis temperatures [J]. Environmental Science, 2014, 35(12): 4735-4744.
- [7] 程扬, 沈启斌, 刘子丹, 等. 两种生物炭的制备及其对水溶液中四环素去除的影响因素[J]. 环境科学, 2019, 40(3): 1328-1336.
Cheng Y, Shen Q B, Liu Z D, et al. Preparation of two kinds of biochar and the factors influencing tetracycline removal from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2019, 40(3): 1328-1336.
- [8] Jang H M, Yoo S, Choi Y K, et al. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on *Pinus taeda*-derived activated biochar [J]. Bioresource Technology, 2018, 259: 24-31.
- [9] Zeng Z T, Ye S J, Wu H P, et al. Research on the sustainable efficacy of g-MoS₂ decorated biochar nanocomposites for removing tetracycline hydrochloride from antibiotic-polluted aqueous solution [J]. Science of the Total Environment, 2019, 648: 206-217.
- [10] Zhou Y Y, Liu X C, Xiang Y J, et al. Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling [J]. Bioresource Technology, 2017, 245: 266-273.
- [11] Premarathna K S D, Rajapaksha A U, Adassoriya N, et al. Clay-biochar composites for sorptive removal of tetracycline antibiotic in aqueous media [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 238: 315-322.
- [12] Xu Q, Hu K L, Wang X L, et al. Carbon footprint and primary energy demand of organic tea in China using a life cycle assessment approach [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 233: 782-792.
- [13] Qiao H H, Mei L P, Chen G J, et al. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes [J]. Applied Surface Science, 2019, 483: 114-122.
- [14] Fan S S, Wang Y, Li Y, et al. Facile synthesis of tea waste/Fe₃O₄ nanoparticle composite for hexavalent chromium removal from aqueous solution [J]. RSC Advances, 2017, 7(13): 7576-7590.
- [15] Rajapaksha A U, Vithanage M, Zhang M, et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars [J]. Bioresource Technology, 2014, 166: 303-308.
- [16] Li J, Yu G W, Pan L J, et al. Study of ciprofloxacin removal by biochar obtained from used tea leaves [J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 73: 20-30.
- [17] Mandal S, Sarkar B, Igalavithana A D, et al. Mechanistic insights of 2,4-D sorption onto biochar: influence of feedstock materials and biochar properties [J]. Bioresource Technology, 2017, 246: 160-167.
- [18] Mayakaduwa S S, Vithanage M, Karunaratna A, et al. Interface interactions between insecticide carbofuran and tea waste biochars produced at different pyrolysis temperatures [J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 2016, 28(1-4): 110-118.
- [19] Shen B X, Tian L H, Li F K, et al. Elemental mercury removal by the modified bio-char from waste tea [J]. Fuel, 2017, 187: 189-196.
- [20] Pal D, Maiti S K. Abatement of cadmium (Cd) contamination in sediment using tea waste biochar through meso-microcosm study [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 212: 986-996.
- [21] Akgül G, Maden T B, Diaz E, et al. Modification of tea biochar with Mg, Fe, Mn and Al salts for efficient sorption of PO₄³⁻ and Cd²⁺ from aqueous solutions [J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 2019, 9(1): 57-66.
- [22] Lagergren S. About the theory of so called adsorption of soluble substances [J]. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, 24(4): 1-39.
- [23] Blanchard G, Maunay M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites [J]. Water Research, 1984, 18(12): 1501-1507.
- [24] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum [J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9): 1361-1403.
- [25] Freundlich H. Über die adsorption in lösungen [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1906, 57(1): 385-470.
- [26] Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A, et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern

- conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1966, **5**(2): 212-223.
- [27] Kan T, Strezov V, Evans T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **57**: 1126-1140.
- [28] Tian L H, Shen B X, Xu H, *et al.* Thermal behavior of waste tea pyrolysis by TG-FTIR analysis [J]. *Energy*, 2016, **103**: 533-542.
- [29] Huang Z Q, Hu L C, Zhou Q, *et al.* Effect of aging on surface chemistry of rice husk-derived biochar [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, **37**(1): 410-417.
- [30] Chen Y D, Lin Y C, Ho S H, *et al.* Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 104-110.
- [31] Dieguez-Alonso A, Anca-Couce A, Frišták V, *et al.* Designing biochar properties through the blending of biomass feedstock with metals: impact on oxyanions adsorption behavior [J]. *Chemosphere*, 2019, **214**: 743-753.
- [32] 黄华, 王雅雄, 唐景春, 等. 不同烧制温度下玉米秸秆生物炭的性质及对苯的吸附性能 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(5): 1884-1890.
- Huang H, Wang Y X, Tang J C, *et al.* Properties of maize stalk biochar produced under different pyrolysis temperatures and its sorption capability to naphthalene [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(5): 1884-1890.
- [33] Xu X Y, Zhao Y H, Sima J, *et al.* Indispensable role of biochar-inherent mineral constituents in its environmental applications: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **241**: 887-899.
- [34] Fan S S, Tang J, Wang Y, *et al.* Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, **220**: 432-441.
- [35] Wen T, Wang J, Yu S J, *et al.* Magnetic porous carbonaceous material produced from tea waste for efficient removal of As(V), Cr(VI), humic acid, and dyes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**(5): 4371-4380.
- [36] Xu X Y, Zheng Y L, Gao B, *et al.* N-doped biochar synthesized by a facile ball-milling method for enhanced sorption of CO₂ and reactive red [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **368**: 564-572.
- [37] Yan Y, Ma X L, Cao W M, *et al.* Identifying the reducing capacity of biomass derived hydrochar with different post-treatment methods [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **643**: 486-495.
- [38] Wang L, Yan W, He C, *et al.* Microwave-assisted preparation of nitrogen-doped biochars by ammonium acetate activation for adsorption of acid red 18 [J]. *Applied Surface Science*, 2018, **433**: 222-231.
- [39] Cao J Y, Xiong Z K, Lai B. Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: adsorption, oxidation and reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **343**: 492-499.
- [40] Liang J, Fang Y L, Luo Y, *et al.* Magnetic nanoferromanganese oxides modified biochar derived from pine sawdust for adsorption of tetracycline hydrochloride [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, **26**(6): 5892-5903.
- [41] 马锋锋, 赵保卫, 刁静茹, 等. 牛粪生物炭对水中氨氮的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(5): 1678-1685.
- Ma F F, Zhao B W, Diao J R, *et al.* Ammonium adsorption characteristics in aqueous solution by dairy manure biochar [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(5): 1678-1685.
- [42] 赵华轩, 郎印海. 磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(8): 3729-3735.
- Zhao H X, Lang Y H. Behaviors and mechanisms of CIP and OFL adsorption by magnetic biochar [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(8): 3729-3735.
- [43] 吴晴雯, 孟梁, 张志豪, 等. 芦苇秸秆生物炭对水中中和 1, 1-二氯乙烯的吸附特性 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 680-688.
- Wu Q W, Meng L, Zhang Z H, *et al.* Sorption characteristics of phenanthrene and 1,1-dichloroethene onto reed straw biochar in aquatic solutions [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 680-688.
- [44] Peiris C, Gunatilake S R, Misra T E, *et al.* Biochar based removal of antibiotic sulfonamides and tetracyclines in aquatic environments: a critical review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **246**: 150-159.
- [45] He L, Liu F F, Zhao M Y, *et al.* Electronic-property dependent interactions between tetracycline and graphene nanomaterials in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, **66**: 286-294.
- [46] 史月月, 单锐, 袁浩然. 改性稻壳生物炭对水溶液中甲基橙的吸附效果与机制 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2783-2792.
- Shi Y Y, Shan R, Yuan H R. Effects and mechanisms of methyl orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2783-2792.
- [47] 朱司航, 赵晶晶, 尹英杰, 等. 针铁矿改性生物炭对砷吸附性能 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- Zhu S H, Zhao J J, Yin Y J, *et al.* Application of goethite modified biochar for arsenic removal from aqueous solution [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(6): 2773-2782.
- [48] 李锦, 祖艳群, 李刚, 等. 载镧或铈生物炭吸附水体中 As(V) 的作用机制 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(5): 2211-2218.
- Li J, Zu Y Q, Li G, *et al.* Mechanism of As(V) removal from water by lanthanum and cerium modified biochars [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(5): 2211-2218.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Typess on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvo-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)